

05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / *Абдель Махмоуд*. – М.: 2006. – 20 с. **3.** *Lee Sang-Jin*. Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route / *Sang-Jin Lee, Waltraud M. Kriven* // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. V. 81, № 10. – P. 2605 – 2617. **4.** *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов / *А.Н. Лазарев*. – Л.: Наука, 1968. – 345 с. **5.** *Будников П.П.* Новая керамика / [*П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик и др.*] Москва, 1969. – 310 с. **6.** *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: справочник / под ред. *Н.А. Торопов*. – М.: – Л.: Наука, 1965. – С. 7 – 11.

Поступила в редколлегию 12.10.09

УДК 666.596: 544.77.022

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук,

ЗАТ «Славутський комбінат «Будфарфор»»

Н.О. ТКАЧ, канд. техн. наук, НТУ України «КПІ»

КОАГУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАОЛІНУ KICK-2

Наведено результати досліджень складу, властивостей поверхні, особливостей коагуляційного структуроутворення та технологічних параметрів водних систем каоліну KICK-2 як сировини для виробництва кераміки методами литва.

The results of researches of composition, properties of a surface, features of the coagulation structures formation and technological parameters of water systems kaolin KICK-2 as raw material for manufacture of ceramics by casting are presented.

Вступ.

Розширення сировинної бази виробництва санітарної кераміки стало необхідною умовою оптимізації технологічного процесу особливо в зв'язку з диференціацією методів формування – стендовим литвом в гіпсові форми та литвом під тиском в синтетичні форми [1]. При цьому, зважаючи на рекомендації компаній-виробників нового обладнання, поширюється практика застосування нової для вітчизняних підприємств сировини, в тому числі глини-

стої [2 – 4]. Зважаючи на особливості процесів структуроутворення і технології литва санітарної кераміки, застосування нової сировини потребує більш поглибленого вивчення речовинного складу та фізико-хімічних властивостей, що стало метою нашої роботи.

Хіміко-мінералогічний склад дослідних каолінів.

Основними об'єктами дослідження в цій роботі стали проби каолінів німецької компанії **Amberger Kaolinwerke (AKW)** типу KICK-2 [5] і збагаченого типу КС-1 Глуховецького родовища Вінницької області, що є одним з найбільших в Європі.

Проведений аналіз показав (табл. 1), що за хімічним складом каолін KICK-2 за вмістом SiO_2 і Al_2O_3 наближається до збагачених типу КС-1, а за підвищеним вмістом лужних оксидів 2,73 мас. % – до лужних каолінів.

За мінералогічним складом KICK-2 відрізняється меншим вмістом каолініту, практичною відсутністю гідрослюда та суттєвим включенням польового шпату в вигляді мікрокліну (табл. 2).

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних каолінів

Каолін	Вміст оксидів, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п.
глуховецький КС-1	47,20	36,22	0,32	1,26	0,31	0,22	0,24	0,65	0,47	13,0
KICK-2	51,07	32,98	0,35	0,39	0,35	0,20	0,05	0,33	2,40	11,4

Таблиця 2

Мінералогічний склад дослідних каолінів

Каолін	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %						
	каолініт	кварц	мікроклін	гідрослюда	кальцит	гідроксиди заліза	рутіл
глуховецький КС-1	86,7	4,5	-	4,0	0,6	0,4	1,3
KICK-2	75,9	7,0	14,2	-	0,6	0,4	0,4

Згідно кваліфікації ДСТУ Б В.2.7-60-97 по дисперсності глуховецький КС-1 за вмістом 49,8 – 56,2 мас. % тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм належать до групи середньодисперсних, а за загальним вмістом 88,1 – 89,6 мас. % частинок фракцій $< 0,01$ мм – до вискодисперсних (табл. 3).

Дисперсність дослідних каолінів

Каолін	Вміст (%) фракцій частинок (мм)				
	1,00 – 0,06	0,06 – 0,01	0,01 – 0,005	0,005 – 0,001	менше 0,001
глуховецький КС-1	0,17	11,78	9,40	28,80	49,85
KICK-2	0,18	38,17	25,35	25,05	11,25

Проба каоліну KICK-2 за вмістом 11,2 мас. % тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм належать до групи грубодисперсних, а за загальним вмістом 61,65 мас. % частинок фракцій $< 0,01$ мм – до середньодисперсних.

Гідрофільність і реологічні властивості дослідних каолінів.

В сучасній технології санітарної кераміки використовуються шлікерні маси, що відрізняються за хіміко-мінералогічним та гранулометричним складами, концентрацією частинок дисперсної фази. Особливості та характер утворення коагуляційних структур і технологічні параметри мас пов'язані з властивостями сировинних компонентів: гідрофільністю, дисперсністю, сорбційною активністю, здатністю до обміну іонами, набуханням та ін.

В глинистих системах важливим є взаємодія води з дисперсною фазою. Енергетична ненасиченість поверхневих молекул глинистих частинок обумовлює інтенсивне притягнення молекул дисперсійного середовища з утворенням мономолекулярного шару води. Адсорбована вода першого молекулярного шару є зв'язуваною і утримується найбільш міцно. Експериментально показано, що кількість зв'язуваної води зростає пропорційно величині питомої ефективної поверхні.

Вільною є вода, що іммобілізована в коагуляційній структурі, але вона тяжко витісняється внаслідок високої дисперсності системи. В гідрофобних суспензіях кількість іммобілізованої води відносно незначна і зростає при переході до більш гідрофільних дисперсних фаз.

Змачуваність водою пов'язується з кристалохімічною будовою твердих тіл, молекулярною природою поверхні і наявністю на ній таких центрів чи радикалів, що приєднують до себе молекули води за допомогою водневих зв'язків. Отже вихідні властивості поверхні сировинних компонентів необхідно враховувати при практичному визначенні раціональних складів шлікерних мас для литва кераміки [6].

В цьому зв'язку експериментально встановлено (табл. 4), що дослідна проба каоліну KICK-2 відрізняється від глуховецького КС-1 більшими змо-

чуванням при натіканні полярною (водою) і неполярною (бензолом) рідниною та коефіцієнтом ліофільності (0,183 і проти 0,123) при дещо меншій ефективній питомій поверхні (по воді).

Таблиця 4

Властивості поверхні дослідних каолінів

Каолін	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, м ² /г	
	вода	бензол		вода	бензол
Глуховецький КС-1	0,024	0,194	0,123	35,97	16,99
КІСК-2	0,147	0,802	0,183	30,74	18,19

Проведений нами аналіз дозволив виявити особливості деформаційних процесів водних систем дослідних каолінів [7 – 9].

При концентрації дисперсної фази близько 40 мас. % і вологості, що забезпечує необхідну технологічну плинність, суспензія глуховецького КС-1 характеризується розвитком швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ деформацій, що відповідає V-му структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$ (табл. 5).

Таблиця 5

Структурно-механічні характеристики суспензій дослідних каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності R_{κ} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{Pk_1}{h_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$, єрг/см ³
КС-1:								
(50,0)	12,82	34,30	14,42	13,00	0,27	1,11	1393,1	1,14
(62,0)	49,7	30,0	2,3	7,41	0,62	0,31	396,1	0,74
КІСК-2:								
(51,0)	17,3	56,3	3,4	7,10	0,24	0,48	536,5	0,63

Із збільшенням концентрації дисперсної фази до 50 мас. % при зменшенні вологості має місце розвиток швидкої еластичної деформації ($1,56 \cdot 10^8$ проти $0,40 \cdot 10^8$), що свідчить про зростання в водній системі каоліну найбільш міцних контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро. В той

же час незначне зменшення повільної еластичної деформації ($0,67 \cdot 10^8$ проти $0,58 \cdot 10^8$) вказує на відносну стабільність контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина. Одночасно значно зменшується пластична деформація ($15,38 \cdot 10^8$ проти $26,99 \cdot 10^8$), що пов'язується з підвищенням стійкості та погіршенням плинності суспензії. Внаслідок вказаних змін водна система КС-1 переходить з V до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1' \tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$.

При цьому зростає умовний модуль деформації E_ϵ ($1,14 \cdot 10^{-3}$ проти $0,74 \cdot 10^{-3}$), що свідчить про зміцнення коагуляційної структури за рахунок збільшення числа і контактів частинок в одиниці об'єму.

При однаковій з глуховецим КС-1 концентрації дисперсної фази (С) та вологості суспензії КІСК-2 також відноситься до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1' \tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$, проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні різновидів деформації. Водна система КІСК-2 відзначається меншим розвитком швидкої еластичної деформації ϵ_0' ($1,16 \cdot 10^8$ проти $1,56 \cdot 10^8$) і коефіцієнтом стійкості $K_y = \epsilon_0'/C$ (0,08 проти 0,18), меншим розвитком повільної еластичної деформації ϵ_2' ($0,36 \cdot 10^8$ проти $0,58 \cdot 10^8$) та значно більшим розвитком пластичної деформації $\epsilon_1' \tau$ ($28,17 \cdot 10^8$ проти $15,38 \cdot 10^8$).

Таким чином при однаковій концентрації дисперсної фази суспензій у випадку КІСК-2 в порівнянні з глуховецьким КС-1 із зменшенням ефективної питомої поверхні ($30,74$ проти $35,97 \text{ м}^2/\text{г}$), збільшенням вмісту грубодисперсних частинок більших $0,01 \text{ мм}$ ($38,35$ проти $11,95 \%$) значно зростає пластичність, зменшуються період істинної релаксації та стійкість коагуляційної структури.

Як свідчать результати аналізу реологічних властивостей (табл. 6) водна система глуховецького КС-1 із збільшенням дисперсної фази від $38,0$ до 50 мас. \% при зменшенні вологості характеризується значним зростанням умовної динамічної межі плинності R_{k2} , збільшенням найменшої пластичної (бінгамівської) в'язкості η_m^X та динамічної пластичності за Воляровичем Ψ . При цьому відповідно до збільшення в'язкості η_m^X погіршується плинність суспензії ($3,91$ проти $6,66$).

Очевидно, що водна система КІСК-2 досягає приблизно рівних з КС-1 показників реологічних властивостей при суттєво більшій концентрації дисперсної фази ($49,0$ проти $38,0 \text{ мас. \%}$), а при однаковій з глуховецим КС-1 концентрації дисперсної фази та вологості суспензії КІСК-2 відзначається

меншими R_{K2} , η_m^X , Ψ та значно більшою плинністю (6,25 проти 3,91).

Таблиця 6

Реологічні показники суспензій каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	умовна динамічна межа плинності R_{K2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹	плинність $1/\eta_m^X \cdot 10^2$
КС-1: (50,0)	105,0	0,256	4,10	3,91
(62,0)	46,2	0,15	3,08	6,66
KICK-2 (51,0)	42,0	0,16	2,62	6,25

Отримані результати тестувань плинності водних систем дослідних каолінів погоджуються з викладеним вище аналізом структурно-механічних і реологічних властивостей (рисунок).

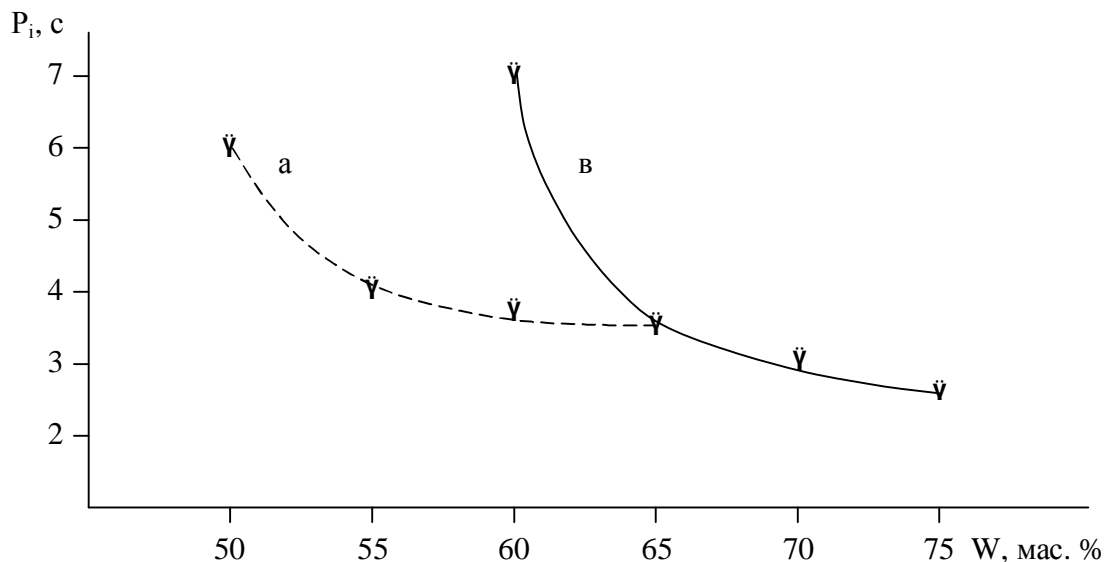


Рисунок – Залежність плинності від вологості суспензій каолінів KICK-2 (а) і КС-1 глуховецький (в)

Очевидно, що водна система KICK-2 розріджується при суттєво більшій концентрації дисперсної фази та відповідно меншій вологості, ніж глуховецький КС-1.

При цьому суспензія KICK-2 досягає необхідної технологічної плинності 6 – 7 с по віскозиметру Енглера при вологості на 10,0 мас. % меншій, ніж суспензія каоліну КС-1 (відповідно при 50,0 проти 60,0 мас. %). Більший ступінь загусності суспензії KICK-2 у порівнянні з КС-1 (табл. 7) пов'язується, перш за все, з відзначеною вище меншою стійкістю (K_y), а не тиксотроп-

ним зміцненням, що також підтверджується меншим показником найбільшої пластичної в'язкості η_1 (табл. 5).

Таблиця 7

Литтєві властивості суспензій каолінів

Каолін (вологість, мас. %)	Плинність, с (віскозиметр Енглера)		Коефіцієнт загусності	Концентрація та маса дисперсної фази при литві в гіпсовій формі (через 10 хв.)		Концентрація та ма- са дисперсної фази при литві під тиском (через 15 хв.)	
	через 30 с	через 30 хв.		Сдф, мас. %	Мдф, г	Сдф, мас. %	Мдф, г
Глуховецький КС-1 (61,0)	7,0	9,0	1,28	64,4	64,5	69,6	104,6
КІСК-2 (51,0)	6,5	11,0	1,69	67,2	134,2	69,4	200,6

Висновки:

1. Каоліни КІСК-2 і КС-1 є продуктами мокрого збагачення, проте особливості вихідної сировини в випадку КІСК-2 зумовлюють відмінності хіміко-мінералогічного складу та дисперсності – підвищений вміст польового шпату (мікрокліну), менший вміст каолініту, грубодисперсність.

2. Особливості структури і властивостей поверхні каоліну КІСК-2 у порівнянні з КС-1 проявляються в більшій ліофільності та гідрофільності при меншій ефективній питомій поверхні.

3. За розвитком деформаційних процесів коагуляційна структура водних систем дослідних каолінів при однаковій концентрації дисперсної фази (С) та вологості відноситься до IV-го структурно-механічного типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_0' > \varepsilon_2'$, проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні різновидів деформації. Водна система КІСК-2 відзначається меншим розвитком швидкої еластичної деформації ε_0' і коефіцієнтом стійкості $K_y = \varepsilon_0'/C$, меншим розвитком повільної еластичної деформації ε_2' та значно більшим розвитком пластичної деформації $\varepsilon_1' \tau$.

4. Водна система КІСК-2 досягає приблизно рівних з КС-1 показників реологічних властивостей при суттєво більшій концентрації дисперсної фази (49,0 проти 38,0 мас. %), а при однаковій з КС-1 концентрації дисперсної фази та вологості відзначається меншими R_{K2} , η_m^X , Ψ та значно більшою плинністю, що підтверджується результатами технологічних тестувань.

5. При приблизно рівній концентрації дисперсної фази за однаковий час

литва більша маса відливки КІСК-2 у порівнянні з КС-1 пояснюється відносно більшою питомою масою породоутворюючих мінералів.

Список літератури: 1. Сальник В.Г. Питання виготовлення санітарної кераміки литвом під тиском / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків: – 2008. – № 3/1 (33). – С. 72 – 76. 2. Пиц И.В. Реологические свойства шликеров для производства санитарных керамических изделий / И.В. Пиц, Ю.А. Климош, Е.И. Гапанович // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 14 – 16. 3. Михалев В.В. Каолины для производства санитарно-технических изделий / В.В. Михалев, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 2006. – № 9. – С. 17 – 21. 4. Михалев В.В. Свойства глин для производства санитарно-технических изделий / В.В. Михалев, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 10 – 13. 5. Schwerdtner G. Kaolin Kemmlitz / G. Schwerdtner, H. Anger, M. Storr. – Free State of Saxony: Saxony State Office for Environment and Geology. – 2006. 6. Сальник В.Г. Властивості поверхні промислових каолінів / В.Г. Сальник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харків: – 2009. - № 1/4 (37) . – С. 10 – 14 . 7. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1968. – 320 с. 8. Физико-химическая механика дисперсных минералов. / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. Круглицкого Н.Н. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с. 9. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г.С. Ходаков // РХЖ (Журнал. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33 – 44.

Надійшла до редколегії 02.11.09

УДК 504.37.054, 662.754

Ю.В. КРАВЦОВА, ОАО «УкрНИИхиммаш»

АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ОТРАБОТАВШИМИ ГАЗАМИ

В статті розглянуто проблему забруднення атмосферного повітря внаслідок перманентного технічного та антропогенного впливу на навколишнє середовище. Наведено статистичні данні росту викидів шкідливих речовин у атмосферу. Міри втручання на природу можуть створити такі проблеми екосистеми, як порушення середу генетичної передвизначеності самої людини. В зв'язку з цим, екологічний та нравственні імперативи повинні мати пріоритет у суспільстві.

In clause problems of pollution of atmospheric air owing to permanent technical and anthropogenous influence on an environment are considered. Statistical data of growth of emission of harmful substances in an atmosphere are cited. Measures of influence on the nature can create such problems ekosystems. As infringement of genetic predefiniteness of the person. In this connection economic and moral imperatives should have priority in a society.